



Resíduos de Couro da Indústria do Calçado - Queima vs Gasificação vs Pirólise

BRUNO LÍSIAS NASCIMENTO SANTOS

Novembro de 2016

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO



MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



Orientação:



Agradecimentos

Ao orientador Alfredo Crispim, pela ajuda incansável e pela orientação, de modo a facilitar a execução do relatório.

À família e namorada, pelo apoio fornecido e pelas palavras carinhosas que contribuíram para o bom ritmo da realização do trabalho.

Aos colegas que trocaram ideias, de modo a acrescentar um trabalho de equipa entre as diferentes dissertações.

Muito obrigado.

Resumo

O trabalho aqui apresentado resulta da necessidade de encontrar alternativas à atual deposição dos resíduos industriais perigosos (principalmente, resíduos de couro provenientes da indústria do calçado) no aterro localizado no Concelho de Felgueiras. Uma alternativa possível é o tratamento térmico desses mesmos resíduos. Assim, o objetivo deste trabalho consistiu em comparar três diferentes formas de tratar termicamente os resíduos de couro da indústria do calçado: queima, gasificação e pirólise.

Os processos estudados neste relatório foram a gasificação, a pirólise direcionada para a produção de carvão e a pirólise direcionada para a produção de bio-óleo.

Depois de se avaliar o potencial energético e de se abordar os aspectos da tecnologia, do impacto ambiental, e também de se fazer uma reflexão da relação custo/benefício, concluiu-se que todas as alternativas são viáveis relativamente à deposição em aterro.

Tendo em conta o estado tecnológico e o potencial energético, a alternativa de queima parece ser a mais indicada atualmente. Com o avanço da tecnologia e pela possibilidade de redução do impacto ambiental, as alternativas de gasificação e pirólise têm potencial para ser exploradas.

Abstract

This presented work is based on the needs to find some alternatives to the disposal of dangerous leather residues (mostly, wastes from the footwear industry) in the landfill located in the city of Felgueiras. One of those alternatives is the thermal treatment of those residues. The objective of this thesis is to compare three different thermal treatments of these leather residues, being those three the combustion, the gasification and the pyrolysis.

The treatments that were studied in this report were the gasification and the pyrolysis. The pyrolysis was studied in two different ways, depending on the desired product, that could be char or bio oil.

After a brief study about the cost/benefit ratio and the state of technology, and having evaluated the energetic potentials of gasification and pyrolysis, with the objective of comparing the results with the combustion process or even keeping the leather residues in the landfill, it has concluded that all the alternatives were viable.

After evaluating the state of technology and the energetic potentials, the overall best alternative seems to be the combustion. However, with the technologic advances and the possibility of environmental impact reduction, both the pyrolysis and the gasification have potential to be deeply explored.

Índice

1. Introdução.....	pág.1
1.1. Enquadramento do Trabalho.....	pág.1
1.2. Problema Proposto.....	pág.1
1.3. Objetivo do Trabalho.....	pág.1
1.4. Apresentação da Tese.....	pág.2
2. Estado da Tecnologia.....	pág.3
2.1. Resíduos de Couro da Indústria do Calçado.....	pág.3
2.2. Queima/Incineração.....	pág.4
2.3. Gasificação.....	pág.5
2.4. Pirólise.....	pág.8
2.5. Balanços de massa e energia.....	pág.11
2.6. Fluidização.....	pág.13
3. Gasificação de resíduos de couro da indústria do calçado.....	pág.15
3.1. Proposta de instalação.....	pág.15
3.2. O gasificador.....	pág.16
3.3. Balanços de massa e energia.....	pág.17
3.4. Dimensionamento do reator.....	pág.20
3.4.1. Condições de fluidização.....	pág.20
3.4.2. Dimensionamento do reator.....	pág.21
3.4.3. Equipamento adicional.....	pág.22
3.5. Sustentabilidade do processo.....	pág.22
4. Pirólise de resíduos de couro da indústria do calçado.....	pág.25
4.1. Obtenção de carvão via pirólise.....	pág.25
4.1.1. Proposta de instalação.....	pág.25
4.1.2. O reator pirolítico.....	pág.26
4.1.3. Balanços de massa e energia.....	pág.26
4.1.4. Dimensionamento da instalação.....	pág.28
4.2. Produção de bio-óleo via pirólise.....	pág.28
4.2.1. Estrutura da instalação.....	pág.28
4.2.2. O reator pirolítico.....	pág.29
4.2.3. Balanços de massa e energia.....	pág.30
4.2.4. Dimensionamento.....	pág.31
4.3. Sustentabilidade do processo.....	pág.31
5. Discussão das alternativas.....	pág.33

6.Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	pág.35
Bibliografia.....	pág.37
Anexos.....	pág.41

Índice de figuras

2.1: Couro.....	pág.3
2.2: Esquema da combustão de biomassa e produção de energia elétrica.....	pág.5
2.3: Gasificador de biomassa.....	pág.5
2.4: Esquema de um gasificador <i>updraft</i>	pág.7
2.5: Esquema de um gasificador <i>downdraft</i>	pág.7
2.6: Esquema do gasificador de leito fluidizado.....	pág.8
2.7: Fluxograma do processo de pirólise.....	pág.11
3.1: Esquema da instalação proposta da gasificação.....	pág.16
4.1: Esquema da instalação proposta para a pirólise em regime batch.....	pág.26
4.2: Esquema da instalação da pirólise com um reator rotativo.....	pág.29

Índice de tabelas

2.1: Análise próxima dos resíduos de couro.....	pág.3
3.1: Análise última dos resíduos de couro.....	pág.17
3.2: Composição dos gases saídos do gasificador.....	pág.18
3.3: Resultados dos balanços de massa para as entradas.....	pág.18
3.4: Resultados dos balanços de massa para as saídas.....	pág.19
3.5: Características da areia.....	pág.20
4.1: Massa diária dos produtos obtidos no reator fechado.....	pág.27
4.2: Poder calorífico superior de cada composto.....	pág.27
4.3: Massa dos produtos obtida do reator rotativo.....	pág.30
5.1: Avaliação das diferentes opções de aproveitamento dos resíduos.....	pág.33

Lista de siglas

ADN – Ácido Desoxirribonucleico

PCS – Poder Calorífico Superior

Lista de Abreviaturas

d_{eq} – diâmetro equivalente da partícula

v_{mf} – velocidade mínima de fluidização

v_t – velocidade terminal de fluidização

Lista de Símbolos

Δm – variação de massa do sistema

m_s – saída de massa no sistema

m_e – entrada de massa no sistema

Σ – somatório

ΔU_{sis} – variação da energia interna no sistema

H_e – entalpia de entrada

H_s – entalpia de saída

Q – calor

H_p – entalpia do produto

H_r – entalpia do reagente

ΔH_{298}^0 - variação da entalpia da reação a 298 K (25 °C)\

H_f – calor de formação

H_c – calor de combustão

ϕ – esfericidade da partícula

μ_f – viscosidade do fluido

ρ – massa volúmica

ε – porosidade

g – aceleração gravítica

c_p – capacidade calorífica

U – Coeficiente global de transferência de calor

ΔT_{ln} – Temperatura média logarítmica

1. Introdução

1.1. Enquadramento do Trabalho

O presente trabalho resulta da necessidade de encontrar alternativas à atual deposição dos resíduos industriais perigosos (principalmente, restos de peles provenientes da indústria do calçado, fortemente implantada no concelho de Felgueiras) no aterro localizado no lugar de Francoim, freguesia de Sendim, Concelho de Felgueiras. Este aterro está em fase de saturação, ainda que disponha, contudo, de terreno para a criação de mais um alvéolo, com potencial de exploração para mais 3 a 4 anos. Assim, este trabalho faz parte dum conjunto de trabalhos que visam avaliar a valorização térmica dos referidos resíduos.

1.2. Problema Proposto

Como indicado anteriormente, surgiu a necessidade de avaliar possíveis alternativas à deposição dos resíduos em aterro. O tratamento térmico dos referidos resíduos surge como uma alternativa possível. No que respeita ao tratamento térmico, pode considerar-se três possibilidades que têm sido estudadas mais recentemente: a queima com o objetivo de produzir energia, a gasificação com o objetivo de produzir um gás combustível (gás de síntese) e a pirólise com o objetivo de produzir carvão ativado ou um biocombustível. Neste trabalho, propõe-se a avaliação do potencial da gasificação e pirólise e sua comparação com a queima.

1.3. Objetivo do Trabalho

Este trabalho tem como intuito principal a comparação entre os diversos processos de aproveitamento energético dos resíduos de couro para avaliar qual seria o método mais indicado para tratar resíduos provenientes da indústria do calçado, sendo os processos em avaliação a queima, a gasificação e a pirólise da biomassa. Estes processos irão ser comparados de acordo com a sua eficiência energética, impacto ambiental e estimativa de investimento financeiro, com o objetivo de enumerar as vantagens e os inconvenientes de cada processo.

1.4. Apresentação da tese

Este trabalho é apresentado em seis capítulos. O primeiro capítulo introduz o problema, enquadrando o trabalho, definindo objetivos e apresentando a estrutura do trabalho.

O segundo capítulo menciona alguns fundamentos teóricos, e avalia as questões relacionadas com o estado da tecnologia. Primeiramente, é apresentada a caracterização e quantificação do resíduo em questão, bem como alguns cuidados a ter em relação a este. Seguidamente, faz-se um levantamento da tecnologia relacionada com os três processos em avaliação.

No terceiro capítulo, a atenção é focada na gasificação, sendo efetuadas previsões dos balanços de massa e de energia, considerações quanto ao reator, dimensionamento deste e de equipamento auxiliar. Faz-se ainda uma reflexão económica e de sustentabilidade sobre o processo.

No quarto capítulo, a atenção é focada na pirólise, sendo efetuadas previsões dos balanços de massa e de energia, considerações quanto ao reator, dimensionamento deste e de equipamento auxiliar. Faz-se ainda uma reflexão económica e de sustentabilidade sobre o processo.

O quinto capítulo apresenta uma discussão das diferentes alternativas com avaliação de vantagens e inconvenientes. Seguidamente, aparece o sexto capítulo, que apresenta as conclusões e sugestões para trabalho futuro.

2. Estado da Tecnologia

Este capítulo faz algumas considerações sobre os resíduos de couro na indústria do calçado e também sobre as diferentes tecnologias abordadas neste trabalho para o seu tratamento térmico.

2.1. Resíduos de Couro da Indústria do Calçado

A indústria do calçado gera no seu processo de fabrico uma razoável quantidade de resíduos sólidos, sendo a maior parte de couro, entre outros materiais, como borracha, poliuretano, policloreto de vinilo e têxteis. No caso a avaliar, o aterro recebe, em média, 18 toneladas por dia de resíduos de couro, além de outros que são separados e enviados para a reciclagem, não evitando, contudo, que outros resíduos apareçam misturados com os de couro no aterro.

Um exemplo de caracterização de resíduos de couro apresenta-se na Tabela 2.1, nomeadamente no que respeita à sua análise próxima.

Tabela 2.1: Análise próxima dos resíduos de couro [1]

Parâmetro	% m/m (base húmida)
Humidade	11,29
Cinzas	4,96
Voláteis	67,51
Carbono fixo	16,24
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	20,19

O couro resulta da transformação da pele animal efetuada pela indústria de curtumes no sentido de a tornar termicamente estável, resistente à putrefação e atraente para o consumidor. Esta indústria tem um impacto ambiental significativo, gerando elevadas quantidades de efluentes líquidos e de resíduos sólidos. Entre esses resíduos sólidos encontram-se as aparas de couro em *crust* (estado intermédio na produção de couro) e acabadas, resíduos estes também gerados na confeção do sapato ou de outros produtos de couro. Na transformação da pele em couro, uma das principais fases do projeto consiste no curtume que confere à pele a estabilidade térmica e resistência à putrefação. Em 80%

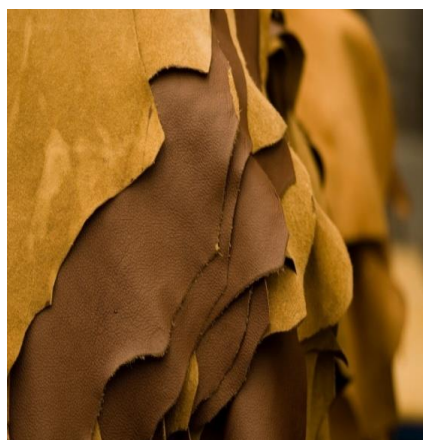


Figura 2.1: Couro [2]

dos casos, o curtume é efetuado com sais de crómio no estado de oxidação III. Um resíduo de couro acabado, tipo aparas de couro, apresenta um teor de óxido de crómio na ordem de 2,35%. [3]

O crómio, no estado de oxidação III, não apresenta qualquer problema para a saúde humana, mas, existindo a possibilidade de passar ao estado de oxidação VI, o crómio é um elemento capaz de provocar todo o tipo de cancros respiratórios via exposição contínua. O crómio (VI) também tem a capacidade de atacar os rins e o fígado, destruindo as células destes mesmos órgãos. Além disso, o crómio (VI) pode danificar o ADN. Por esta razão, é importante ter em atenção a possibilidade de oxidação do crómio (III) no processo de transformação da pele na indústria de curtumes, de forma a evitar consequências prejudiciais para a saúde de trabalhadores desta indústria e de utilizadores deste material. [4,5,6]

Tendo em conta o descrito anteriormente, os resíduos de couro da indústria de calçado são considerados perigosos e, por esse motivo, o seu destino tem sido a deposição em aterro.

No entanto, a comunidade científica tem feito todos os esforços de investigação no sentido de encontrar saídas mais económicas e sustentáveis para este tipo de resíduos, como, por exemplo, utilizar estes resíduos como fonte de energia. De acordo com estudos realizados, os resíduos de couro acabado da indústria de calçado têm um poder calorífico próximo de 5000 kcal/kg, o que fundamenta a hipótese de estudar e avaliar a sua valorização térmica via queima/incineração, gasificação ou pirólise. Face ao valor do seu poder calorífico, a hipótese de queima para produção de energia é uma possibilidade a considerar pois pode permitir uma combustão auto-sustentável, sem a necessidade da presença de um combustível auxiliar. [7]

2.2. Queima/Incineração

A queima, ou incineração, é um dos métodos mais antigos de obtenção de energia de forma controlada. Este processo consiste na incineração do combustível orgânico, através de uma fornalha/caldeira ou de um equipamento com um objetivo semelhante, com o intento de produzir energia calorífica. Para a combustão ocorrer, é necessária uma elevada temperatura, agitação suficiente (para haver uma boa mistura entre os componentes), uma presença de ar em quantidade normalmente superior à estequiométrica e tempo suficiente para as reações de oxidação serem completas. Outro parâmetro cuja avaliação é necessária é a humidade do material combustível, que deve permanecer em valores reduzidos, sendo, por vezes, importante optar por uma secagem prévia do combustível.

Os produtos da reação de combustão são os gases de combustão contendo, principalmente, N_2 , CO , CO_2 e O_2 , e cinzas.

Quando se realiza a combustão num forno, libertam-se gases quentes que, em média, contêm 85% da energia potencial do combustível, que pode ser utilizada direta ou indiretamente para os mais diversos fins. Na maioria dos casos, os gases quentes são utilizados para a produção de vapor numa caldeira, que pode ser utilizado para a produção de eletricidade, energia mecânica ou calor. [8,9]

A figura 2.2 representa um esquema relacionado com a queima de biomassa e produção de energia elétrica a partir do vapor gerado.

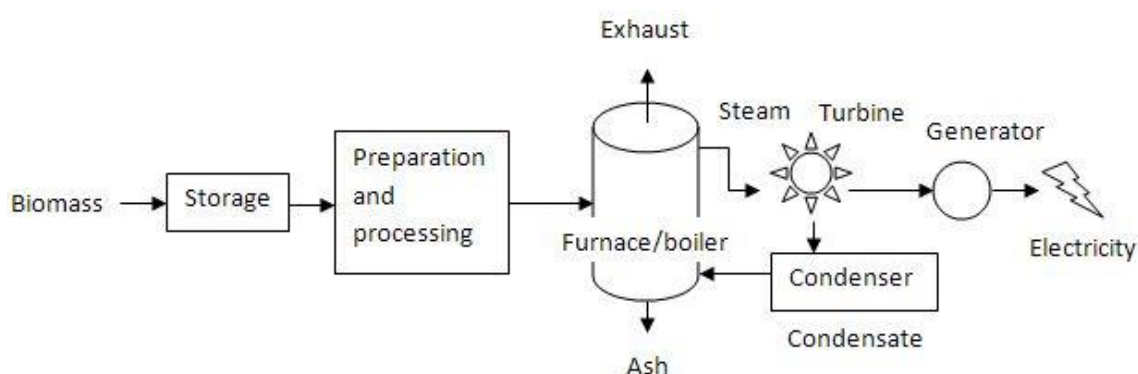


Figura 2.2: Esquema da combustão de biomassa e produção de energia elétrica [10]

2.3. Gasificação

A gasificação é uma alternativa à incineração que se baseia na queima do combustível com defeito de oxigénio. Desta forma, obtém-se um gás (gás de síntese) que contém, principalmente, CO e H_2 . Este gás pode ser processado para gerar energia elétrica, pode ser usado como substituto do óleo de fornalha em aplicações de calor direto ou pode ser utilizado para produzir biocombustíveis, bioproductos e metanol duma maneira economicamente viável.

[11]

Este processo ocorre com defeito de ar, de forma a se executar uma oxidação parcial. A gasificação é um processo vantajoso em termos económicos e não é seletivo na questão do combustível a alimentar, relativamente a outras formas de produção energética a partir da biomassa.

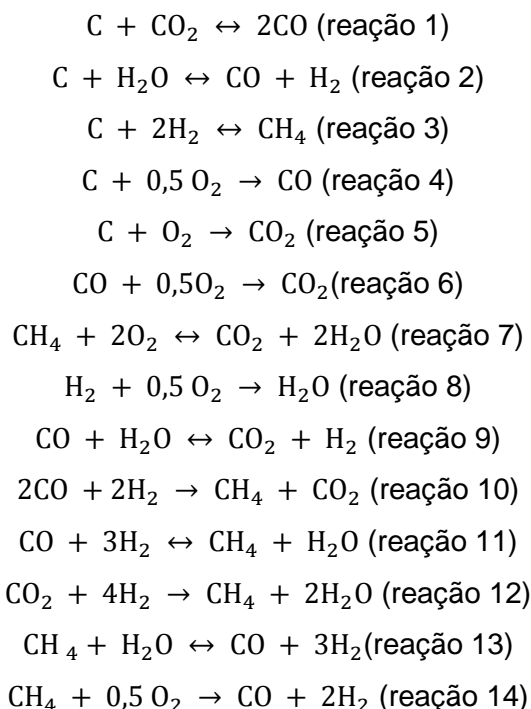
O reator a utilizar neste processo é denominado gasificador.



Figura 2.1: Gasificador de biomassa [12]

Em geral, o processo de gasificação está dividido em duas fases importantes. Primeiramente, a biomassa é aquecida até uma elevada temperatura e os componentes voláteis (H_2O , CO , CO_2 , H_2 e vários hidrocarbonetos) vaporizam. Os outros produtos nesta etapa são cinzas e carbonizados. Nesta etapa, não é necessária a presença de oxigénio. Na segunda etapa, os carbonizados reagem com o oxigénio, vapor de água e hidrogénio a elevadas temperaturas, de forma a gasificar. [8]

As principais reações que ocorrem na gasificação são as que se apresentam seguidamente. [13]



Existe um número razoável de variantes deste processo, sendo preferível, em grande escala, a execução deste processo em leito fluidizado, visto que, em larga escala, este processo em leito fixo pode encontrar entraves com um problema denominado *bridging*, dificultando o acesso do combustível às zonas de combustão e redução. Desta forma, irá ser necessária a presença de uma maior quantidade de ar em relação à quantidade ideal. Assim, a principal consequência reside no facto de haver uma elevada quantidade de CO_2 e N_2 no produto final, quando na realidade pretende-se um elevado teor de H_2 e CO . Mesmo sendo possível resolver este problema nos gasificadores de leito fixo, este pormenor não é relevante para gasificadores de leito fluidizado. [14,15]

Como afirmado anteriormente, os principais produtos da gasificação são gás de síntese e carbonizados. A composição percentual dos produtos varia consoante a biomassa alimentada, o agente oxidante e as condições do processo. O gás de síntese pode ser utilizado para aquecimento ou para a produção de eletricidade.

Também pode ser utilizado para a síntese de vários compostos orgânicos como: hidrocarbonetos, metanol, etanol, entre outros. [15]

Há vários tipos diferentes de gasificadores. Alguns têm como distinção principal a forma como o ar ou o oxigênio é introduzido. Dois exemplos desses tipos são: *updraft* e *downdraft*. O gasificador *updraft* tem o ar introduzido pelo fundo do gasificador e os gases do combustível saem pelo topo. Entretanto, o resíduo é introduzido pelo topo e as cinzas saem no fundo do reator. No caso do *downdraft* os gases do combustível também saem pelo topo, mas o ar é introduzido através de um tubo a média altura. O produto gasoso sai pelo fundo do gasificador Este tipo de gasificadores é o mais afetado pelo *bridging*. [13,15,16]

Além destes, também existem os de leito fluidizado. Uma vantagem neste caso é que o gás usado para fluidizar pode ser o mesmo para executar o processo de gasificação. Contudo, para haver uma transferência de calor com qualidade, deve se acrescentar um sólido com uma elevada condutividade térmica. As figuras 2.4, 2.5 e 2.6 representam os reatores abordados, o *updraft*, o *downdraft* e o de leito fluidizado. [13]

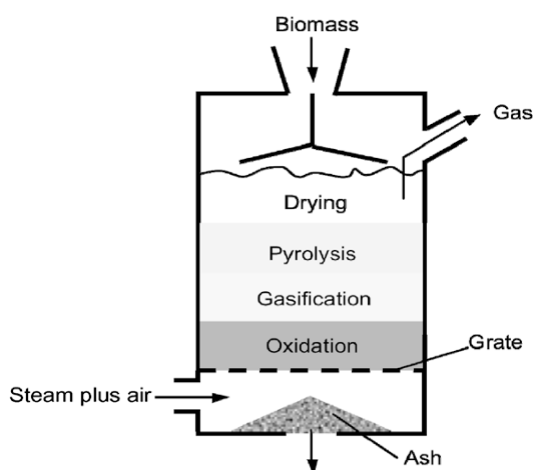


Figura 2.2: Esquema de um gasificador *updraft* [13]

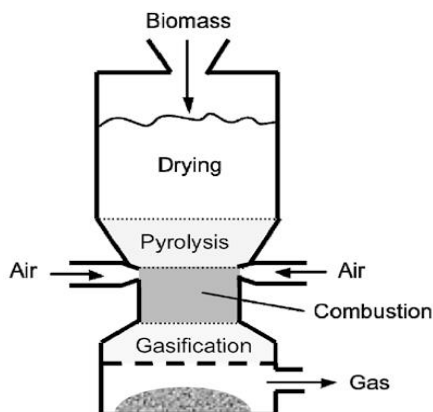


Figura 2.3: Esquema de um gasificador *downdraft* [13]

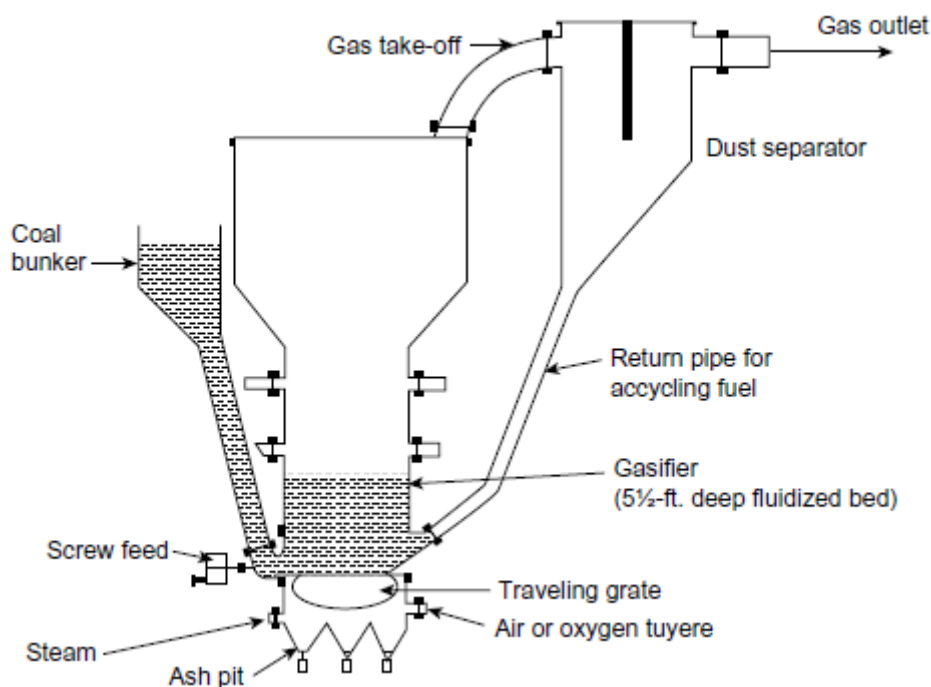


Figura 2.4: Esquema do gasificador de leito fluidizado [13]

Acerca do principal produto obtido no processo de gasificação, o gás de síntese é composto por H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e N_2 . Além destes compostos, o gás contém partículas sólidas, alcatrão e vestígios de outras moléculas (como, por exemplo, NH_3), que diminuem a longevidade do equipamento e podem levar a dificuldades relacionadas com as emissões dos mesmos. Como tal, é necessário utilizar processos que purifiquem o produto da gasificação para viabilizar as suas utilizações. [17]

2.4. Pirólise

No processo de pirólise, o material é aquecido na ausência de oxigênio. A pirólise é uma forma de aproveitamento do resíduo bastante atrativa pelo seu produto líquido, que é fácil de transportar, de armazenar, e pode ser aplicado num variado conjunto de equipamentos. Contudo, para a pirólise se transformar num processo competitivo em relação aos combustíveis fósseis, ainda terão de ser ultrapassadas barreiras técnicas e económicas, o que demonstra o facto do processo pirolítico ainda se encontrar numa fase de desenvolvimento inicial. [18]

Este processo pode ser dividido em três principais categorias, conhecidos por pirólise lenta, pirólise rápida e pirólise *flash*. O principal produto é o bio-óleo, estando acompanhado por um gás e um carbonizado. Este bio-óleo, durante a reação, aparece

sob a forma de vapor, sendo condensado à temperatura ambiente. A percentagem destes três produtos varia consoante a temperatura da reação. [18]

A pirólise lenta é um processo relativamente antigo que tem como objetivo a produção de carvão. Neste processo, o material é aquecido até uma temperatura em torno dos 500 °C durante um período de tempo determinado em função do material. Contudo, este tipo de pirólise tem limitações de carácter tecnológico que não permite a obtenção de produtos fluidos de boa qualidade. Entretanto, este tipo de pirólise é ideal quando se pretende obter um produto sólido de elevada qualidade. [18]

Na pirólise rápida, o material é aquecido durante um intervalo de tempo que poderão durar apenas alguns segundos. Este processo tem como principais características uma elevada transferência de calor e velocidade de aquecimento, bem como um baixo tempo de residência do vapor e um rápido arrefecimento. Vapores, aerossóis e carbonizados são formados através de decomposições. Depois de arrefecida a mistura, o bio-óleo é formado. Os restantes gases não-condensáveis podem ser usados como fonte de energia para o reator. [18]

A pirólise *flash* é um processo que tem a capacidade de produzir um conjunto de produtos sólidos, líquidos e gasosos, sendo capaz de obter um produto com 75 % de bio-óleo. Este tipo de pirólise baseia-se numa rápida desvolatilização numa atmosfera inerte, com uma elevada velocidade de aquecimento e com uma temperatura que pode variar entre os 450 e os 1000 °C, acompanhada por um tempo de residência do gás bastante reduzido (menor que 1 segundo). Atualmente, este processo ainda denota algumas limitações, como por exemplo uma baixa estabilidade térmica e a presença de sólidos no óleo. [18]

Relativamente ao reator a utilizar, existe um elevado número de reatores que permitem a execução da pirólise. Alguns exemplos são:

- Batch;
- Leito Fluidizado;
- Leito Transportado;
- Ablativo;
- Rotativo;
- Vácuo.

Destes, considera-se que os reatores que permitem a obtenção de uma elevada percentagem de bio-óleo são o de leito fluidizado ou o rotativo. Dentro dos reatores de leito fluidizado, a fluidização pode ser agregativa ou circulante. [19]

Os reatores de fluidização agregativa, caracterizam-se por obterem elevados coeficientes de transferência de calor e por manterem uma temperatura uniforme ao longo do reator. Este reator é considerado bastante viável quando se pretende

executar uma pirólise rápida. Também é um reator que realiza uma “autolimpeza”, isto é, o sólido obtido não fica acumulado no reator, sendo arrastado com os outros produtos. Contudo, para este pormenor ocorrer com sucesso, o resíduo a utilizar terá que ser preparado para que o tamanho das partículas seja relativamente baixo e bastante próximo entre si. [19]

Outro forte candidato para a execução de uma pirólise rápida é o reator de leito fluidizado circulante, que se caracteriza por uma elevada transferência de calor e um tempo de residência do vapor baixo. O tempo de residência dos sólidos também irá ser bastante baixo, o que irá implicar um tamanho das partículas ainda menor que o tamanho utilizado no reator de fluidização agregativa. Como termo de comparação, enquanto no reator de leito fluidizado circulante o tempo de residência das partículas encontra-se entre 0,5 e 1 s, no reator de fluidização agregativa, o tempo de residência encontra-se entre 2 e 3 s. Se as partículas tiverem um tamanho elevado, não haverá tempo suficiente para transmitir calor para o interior da partícula, não proporcionando a percentagem de bio-óleo desejada. [19]

Outro reator a avaliar é o ablativo, que pode ser de vórtice ou de vácuo, sendo o mais estudado o de vácuo. O processo associado a este reator aproxima-se mais da pirólise lenta. Contudo, os tempos de residência são pequenos, o que permite uma produção razoável de bio-óleo. Mesmo assim, esta não terá uma percentagem superior a 45 % no produto final. O processo em si acarreta elevados custos, tanto no investimento como na manutenção. Este reator também leva à produção de uma quantidade relativamente elevada de água, podendo chegar aos 36 %, o que não corresponde aos objetivos pretendidos. Mesmo com estes inconvenientes, pode-se encontrar algumas vantagens associadas a este reator, tais como a produção de uma quantidade reduzida de carbonizados (vantajoso se o objetivo for a produção de bio-óleo), uma maior facilidade na condensação do produto relativamente aos outros reatores e o facto de ser possível utilizar partículas de grande dimensão. [19]

Além destes, ainda se pode utilizar um reator rotativo. A principal vantagem deste em relação aos de leito fluidizado é o facto de não utilizar gás inerte para movimentar o combustível. Contudo, para executar uma boa transferência de calor, o combustível será misturado com areia, o que continua a facilitar a recolha do bio-óleo em relação aos reatores de leito fluidizado. Este reator baseia-se na introdução do combustível e da areia numa espiral que irá entrar em rotação. A força centrífuga irá afastar os sólidos da base, até estes chegarem ao fim da espiral. Este processo pode atingir uma produção de elevada percentagem de bio-óleo. [19]

Um dos objetivos para evoluir este processo baseia-se na melhoria da qualidade do bio-óleo produzido, estando os desenvolvimentos tecnológicos mais direcionados para esse objetivo.

Para a realização de um processo de pirólise com sucesso, o próprio combustível deve ser bem avaliado e preparado. O tamanho das partículas deve ser tido em conta, bem como a sua humidade, pois a água em excesso poderá trazer problemas relacionados com corrosão e viscosidade indesejada. [20]

A figura 2.7 representa o processo através de um fluxograma.

BIOMASS LIQUEFACTION via PYROLYSIS

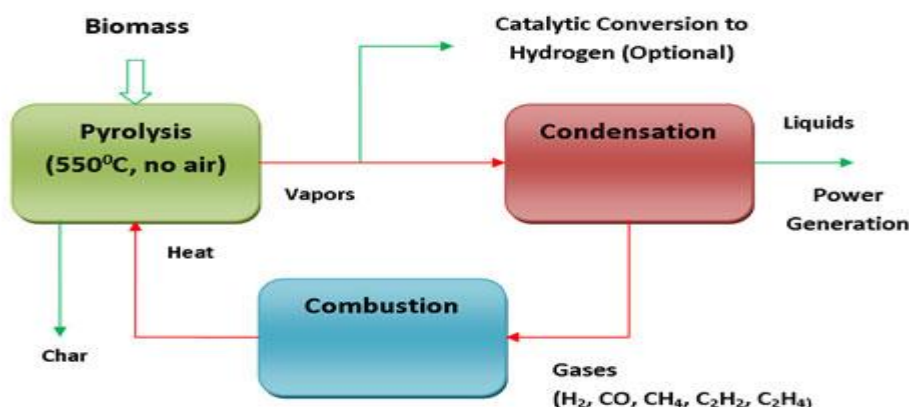


Figura 2.7: Fluxograma do processo de pirólise [21]

Este processo é bastante versátil, com a possibilidade de ter uma velocidade de aquecimento elevadíssimo e uma temperatura que se pode encontrar entre os 400 e os 1000 °C, proporcionando uma razoável variedade de produtos. [22]

Como o objetivo do bio-óleo consiste na sua utilização em diversos equipamentos, dentro dos quais alguns foram preparados para trabalhar com combustíveis de qualidade relativamente elevada, o bio-óleo pode necessitar de sofrer um processo de refinamento para satisfazer umas especificações mínimas pré-definidas. Alguns exemplos consistem na filtração de determinadas partículas ou a diminuição da quantidade de oxigénio. A principal vantagem do bio-óleo é o facto de este ser fácil de transportar, principalmente em relação a produtos gasosos. [8,22]

2.5. Balanços de massa e Energia

Na avaliação e projeto de processos térmicos, é fundamental estabelecer adequadamente os balanços de massa e energia no sentido de assegurar as necessidades materiais e energéticas inerentes ao processo.

O balanço de massa estabelece o princípio da conservação da massa e pode ser representado pelas seguintes equações para as situações consideradas:

Sistema aberto em estado não estacionário (1)

$$\Delta m = m_e - m_s \quad (1)$$

Em que Δm representa a variação da massa no sistema, m_e a entrada de massa no sistema e m_s a saída de massa no sistema.

Sistema aberto em estado estacionário (2)

$$\Sigma m_e = \Sigma m_s \quad (2)$$

A letra grega Σ é usada para representar o somatório, logo esta equação indica que o somatório dos caudais mássicos de entrada é igual ao somatório de caudais mássicos de saída, quando em estado estacionário.

O balanço de energia estabelece o princípio da conservação da energia e pode ser representado pelas seguintes equações para as situações consideradas:

Sistema aberto em estado não estacionário, na ausência de trabalho e podendo desprezar a energia cinética e potencial (3)

$$\Delta U_{\text{sis}} = m_e H_e - m_s H_s + Q \quad (3)$$

Em que ΔU_{sis} é a variação de energia interna do sistema, H_e é a entalpia de entrada e H_s é a entalpia de saída. Q representa o calor.

Sistema aberto em estado estacionário, na ausência de trabalho e podendo desprezar a energia cinética e potencial (4)

$$Q = \Sigma H_p + \Delta H_{298}^0 - \Sigma H_r \quad (4)$$

O ΣH_p é o somatório das entalpias dos produtos, e o ΣH_r é o somatório das entalpias dos reagentes. A entalpia é obtida com base no estado de referência definido para cada substância. Normalmente, o estado de referência corresponde a uma temperatura de 25 °C e ao estado físico da substância interveniente na reação de referência.

O ΔH_{298}^0 é a variação de entalpia (calor) de reação para uma temperatura de referência de 25 °C. Havendo mais que uma reação em jogo, este valor também será o somatório dos calores de reação [23]. O valor deste parâmetro está normalmente tabelado ou pode ser calculado de duas formas diferentes: com base no calor de formação dos reagentes e dos produtos ou com base no calor de combustão dos reagentes e dos produtos, acordo com as equações seguintes:

$$\text{Calores de formação: } \Delta H_{298}^0 = \Sigma(\Delta H_f^0)_P - \Sigma(\Delta H_f^0)_R \quad (5)$$

$$\text{Calores de combustão: } \Delta H_{298}^0 = \Sigma(\Delta H_C^0)_R - \Sigma(\Delta H_C^0)_P \quad (6)$$

Sendo o calor de combustão dos produtos e dos reagentes multiplicado pelo respectivo coeficiente estequiométrico. [23]

2.6. Fluidização

Tendo em conta que o reator de leito fluidizado será alvo de abordagem neste trabalho, apresenta-se de seguida os fundamentos teóricos de fluidização que se consideram necessários para os cálculos envolvidos.

Fluidização é um fenómeno que ocorre quando um fluido em fluxo ascendente atravessa um leito de partículas com velocidade suficiente para as suportar sem as arrastar. O estudo da fluidização tem por base fundamentos teóricos relacionados com o fluxo de fluidos através de sólidos. A fluidização apresenta a vantagem de promover uma boa mistura dos sólidos e, conseqüentemente, favorece a transferência de calor e de massa no leito fluidizado.

No projeto de um sistema de fluidização, é importante determinar a velocidade mínima de fluidização, velocidade ascendente do fluido a partir da qual o leito começa a fluidizar. Este parâmetro é bastante importante pela razão de que a velocidade influencia bastante a ocorrência, ou não, da fluidização. Uma velocidade inferior à mínima não permite a ocorrência da fluidização, enquanto uma velocidade demasiado elevada irá arrastar as partículas para fora do leito. [24]

Para calcular a velocidade mínima de fluidização, utiliza-se a seguinte equação:

$$\frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \left(\frac{d_{eq} v_{mf} \rho_f}{\mu_f} \right) + \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{d_{eq} v_{mf} \rho_f}{\mu_f} \right)^2 = \frac{d_{eq}^3 \rho_f (\rho_p - \rho_f) g}{\mu_f^2} \quad (7)$$

Além da velocidade mínima de fluidização, deve se ter em conta a velocidade terminal de fluidização. A velocidade terminal é dada pela velocidade de queda livre das partículas. Quando esta velocidade é ultrapassada, ocorre um arraste de partículas para fora do reator. Para estimar o valor desta, pode se utilizar o método proposto por Haider e Levenspiel. Neste método são introduzidos dois parâmetros, diâmetro da partícula adimensional e a velocidade adimensional.

O valor do diâmetro adimensional obtém-se da seguinte forma:

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

A velocidade adimensional pode ser calculada através da equação:

$$v_t^* = v_t \left[\frac{\rho_g^2}{\mu_g(\rho_s - \rho_g)g} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

A equação seguinte irá relacionar ambos os parâmetros [25]

$$v_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744\phi_s}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1} \quad (10)$$

3. Gasificação de resíduos de couro da indústria do calçado

Este capítulo, tal como o nome indica, permanecerá centralizado no processo da gasificação dos resíduos de couro da indústria do calçado. O conteúdo deste capítulo irá consistir em vários subcapítulos, cada um destacando-se em determinados pormenores relacionados com o processo em questão.

Numa primeira parte, é indicada a proposta de instalação. A parte seguinte aborda o gasificador e então são abordados os balanços mássicos e energéticos. O subcapítulo que se segue irá consistir no dimensionamento do reator de gasificação e do equipamento principal envolvido. Para terminar este capítulo, far-se-á uma breve reflexão da sustentabilidade da gasificação aplicada ao problema em casa.

3.1. Proposta de instalação

Como proposta de instalação para a gasificação dos resíduos de couro da indústria do calçado apresenta-se o esquema representado pela figura 3.1. Esta instalação consiste num equipamento principal, o gasificador, que é referido mais em pormenor no subcapítulo seguinte, e em mais algum equipamento que tem por fim tratar o gás de síntese saído do gasificador de forma a reunir as condições adequadas para a sua utilização posterior.

O gás de síntese, depois de sair do gasificador, irá ter uma quantidade relativamente elevada de alcatrão, que necessitará de ser retirado para não prejudicar o estado dos filtros, para não dar origem a coque e para não obstruir nem os filtros nem os locais de temperatura menos elevada, não dando origem a elevados custos de manutenção. Além destes inconvenientes que o alcatrão traz ao produto, este também contém componentes que podem ser cancerígenos, o que força a sua eliminação para atingir os requisitos relacionados com a preservação da saúde e do ambiente. Este composto tem os seus limites de tolerância, que, conforme a finalidade do gás produzido, podem variar entre 500 mg/m³ e 5 mg/m³.

Uma solução encontrada para manter a quantidade de alcatrão dentro dos limites toleráveis consiste na utilização de um reator secundário que trabalha a elevadas temperaturas para transformar o alcatrão em moléculas mais desejáveis, como CO, H₂ e CH₄.

Para purificar ainda mais o gás de síntese, pode-se utilizar um ciclone para proceder à remoção de partículas e um sistema de arrefecimento, para retirar o alcatrão residual. Estudos demonstram que a combinação destes equipamentos tem

um sucesso bastante relevante, removendo mais de 85 % das partículas alvo, de forma a se obter um gás de síntese com elevada pureza. [26,27]

Para manter a temperatura do gasificador e do reator secundário, será necessário um constante fornecimento de calor. A figura 3.1 representa o esquema da instalação proposta.

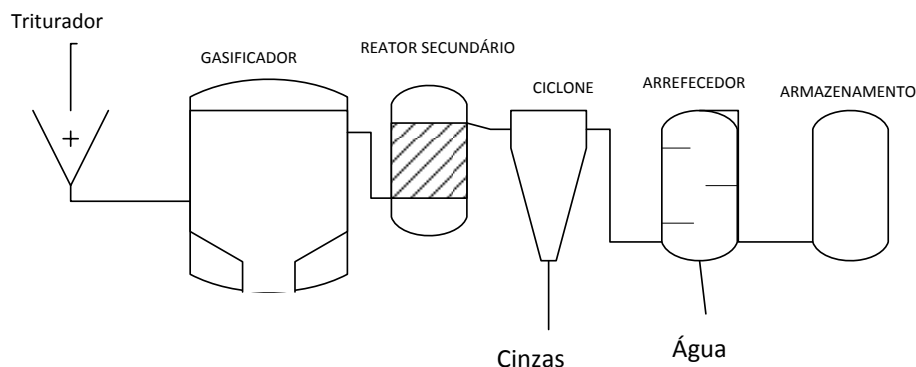


Figura 3.1: Esquema da Instalação proposta da gasificação

3.2. O gasificador

Como foi dito anteriormente, um dos processos utilizados para aproveitar a energia latente na biomassa é a gasificação, que se destaca pelo processo sob defeito de oxigénio. Este processo pode ser executado em leito fixo e em leito fluidizado, sendo o gasificador mais aconselhado o de leito fluidizado, como referido no capítulo 2.

Num gasificador de leito fluidizado, o gás produzido pode ter uma composição variada. Esta composição irá depender de um elevado número de parâmetros, como, por exemplo, a humidade do combustível, a temperatura do leito e o tamanho das partículas do leito. Este tipo de gasificadores pode ser dimensionado para operar numa vasta gama de temperaturas. A escolha da temperatura é influenciada pelo produto que se deseja, tendo um elevado leque de escolha (entre 500 e 900 °C).

O processo de leito fluidizado tem uma enorme vantagem em relação a outro processo de gasificação. A gasificação de leito fluidizado consegue trabalhar com qualquer tipo de combustível, independentemente do tamanho das partículas, humidade ou presença de cinzas.

Assim, o reator de leito fluidizado funcionará a 500°C, tendo areia como meio inerte para o leito fluidizado, e prevê a existência de um reator secundário que funcionará a 1000 °C para reduzir a formação de alcatrões e bio-óleo, e que se pode acoplar ao reator de leito fluidizado de forma a minimizar perdas de calor. Neste reator

secundário dar-se-á uma decomposição dos alcatrões ainda em estado gasoso, originando produtos como CO₂, CO, H₂ e CH₄, entre outros. [3]

3.3. Balanços de massa e energia

Para realizar os balanços de massa necessários para avaliar a quantidade de gás produzida, estabeleceram-se as seguintes premissas:

- 1) Base de cálculo: 18000 kg/dia de resíduos de couro;
- 2) A caracterização dos resíduos de couro corresponde à apresentada no trabalho de gasificação do BLC de acordo com o relatório LR-309 e que se apresenta na Tabela 2.1, e que se reproduz seguidamente.

Tabela 2.1: Análise próxima dos resíduos de couro [1]

Parâmetro	% m/m (base húmida)
Humidade	11,29
Cinzas	4,96
Voláteis	67,51
Carbono fixo	16,24
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	20,19

- 3) A análise elementar dos resíduos de couro apresenta-se na tabela 3.1;

Tabela 3.1: Análise última dos resíduos de couro [1]

Parâmetro	% m/m (base seca)
Carbono (C)	47,8
Hidrogénio (H))	6,4
Azoto (N)	10,7
Oxigénio (O)	28,71
Enxofre (S)	1,43
Cinzas	4,96

- 4) A composição dos gases saídos do processo de gasificação foi assumida como sendo a correspondente aos testes de gasificação de resíduos de couro conduzidos pelo BLC de acordo com o relatório LR-309 e que apresenta na tabela 3.2. [27]

Tabela 3.2: Composição dos gases saídos do gasificador [1]

Parâmetro	% (base seca)
Hidrogénio (H ₂)	9,54
Oxigénio (O ₂)	0,04
Azoto (N ₂)	57,13
Metano (CH ₄)	0,85
Monóxido de carbono (CO)	19,9
Dióxido de carbono (CO ₂)	12,11
Etino (C ₂ H ₂)	0,3
Etano (C ₂ H ₆)	0,1

Tendo estes valores em conta, realizaram-se os balanços de massa, conforme anexo A. O azoto serviu de base para a determinação da quantidade de ar entrada e fechou-se o balanço considerando a existência de 8 % de vapor de água na corrente gasosa de saída. Verificou-se que o balanço não fecha para o hidrogénio e para o oxigénio, o que se pode explicar pelo facto de se ter desprezado a quantidade de alcatrão na fase gasosa e também pela eventual oscilação na humidade do resíduo de couro utilizado. Os resultados encontram-se nas Tabelas 3.3 e 3.4.

Tabela 3.3: Resultados do balanço de massa para as entradas

Correntes entradas	Massa (kg/dia)	Moles (kmol/dia)
Resíduo de couro	18.000,0	
Água	2.032,2	
Resíduo seco	15.967,8	
Cinzas	792,0	
Carbono (C)	7.632,6	636,1
Hidrogénio (H)	1.247,7	1.247,7
Azoto (N)	1.708,6	122,0
Oxigénio (O)	6.390,8	399,4
Ar alimentado	37.249,9	
Total	55.249,9	

Tabela 3.4: Resultados do balanço de massa para as saídas

Correntes saídas		Massa (kg/dia)	Moles (kmol/dia)
Corrente gasosa		51.715,5	
	Azoto (N ₂)	30.253,4	1080,5
	Oxigénio (O ₂)	24,2	0,8
	Hidrogénio (H ₂)	360,9	180,4
	Metano (CH ₄)	257,2	16,1
	Etino (C ₂ H ₂)	147,5	5,7
	Etano (C ₂ H ₆)	56,7	1,9
	Monóxido de carbono (CO)	10.538,1	376,4
	Dióxido de carbono (CO ₂)	10.077,4	229,0
Vapor de água		2.787,4	
Cinzas		792,0	
Total		55.294,9	

No que respeita ao balanço de energia, o processo começa por exigir inicialmente o aquecimento de todo o sistema, nomeadamente da areia, até 500°C, o que se apresenta no Anexo B. O sistema deve garantir a temperatura de gasificação, 500 °C, e também a temperatura da zona do reator secundário, 1000°C. Não existem dados fidedignos para o calor de reação da gasificação deste tipo de resíduos. Assim, será utilizada a equação 6 para obter um valor aproximado do calor de reação a partir dos valores do PCS das diferentes correntes de saída. A equação 4 será utilizada para avaliar a potência térmica teórica para o desenvolvimento deste processo, cujos cálculos se apresentam no Anexo B.

$$\text{Calor de reação global: } \Delta H_{298}^0 = \Sigma(\Delta H_C^0)_R - \Sigma(\Delta H_C^0)_P$$

$$\Sigma(\Delta H_C^0)_R = -363420 \text{ MJ/dia}$$

$$\Sigma(\Delta H_C^0)_P = -182614 \text{ MJ/dia}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -180806 \text{ MJ/dia}$$

Logo, a necessidade térmica global será dada por $Q = \Sigma H_p + \Delta H_{298}^0 - \Sigma H_r$, em que,

$$\Sigma H_p = 75250 \text{ MJ/dia}$$

$\Sigma H_r = 0$, porque considera-se que o resíduo se encontra a 25 °C, que é o estado padrão nestes cálculos.

Conclui-se que $Q = -105556$ MJ/dia, isto é, teoricamente, o processo não apresenta necessidade térmica, mas desenvolve uma libertação de calor de 1,22 MW. É evidente que o processo terá necessidades térmicas de arranque e mesmo durante o seu desenvolvimento que têm a ver com o valor necessário para pré-aquecer todo o sistema, incluindo o meio fluidizante, e também para compensar as perdas de calor que, certamente, serão elevadas nesta situação tendo em conta as altas temperaturas de reação.

3.4. Dimensionamento do reator

No sentido de realizar o dimensionamento do reator, tendo em conta o tipo de reator de fluidização escolhido, começa-se por avaliar os parâmetros de fluidização com a velocidade mínima de fluidização e a velocidade terminal de fluidização

3.4.1. Condições de fluidização

Como sólido inerte para o leito fluidizado considerou-se areia cujas características são as especificadas na tabela 3.5. [24]

Tabela 3.5: Características da Areia [24]

Solids	d_p (mm)	U_{mf} (m/s)	ρ_p (kg/m ³)	ϵ_o	ϵ_{mf}	ϕ_s	Repose Angle
Silver Sand	0.164	0.026	2622	0.4	0.44	0.78	37.5

O cálculo da velocidade mínima de fluidização foi efetuado de acordo com a equação (7):

$$\frac{84}{0,052} \left(\frac{2 \times 10^{-4} v}{1,82 \times 10^{-5}} \right) + \frac{1,75}{0,085} \left(\frac{2 \times 10^{-4} v}{1,82 \times 10^{-5}} \right)^2 = \frac{1,41 \times 10^{-7}}{3,31 \times 3,31^{-10}}$$

$$v_{mf} = 0,024 \text{ m/s}$$

Além da velocidade mínima de fluidização, deve se ter em conta a velocidade terminal de fluidização. A velocidade terminal é dada pela velocidade de queda livre das partículas. Quando esta velocidade é ultrapassada, ocorre um arraste de partículas para fora do reator. Para estimar o valor desta, pode se utilizar o método proposto por Haider e Levenspiel. Neste método são introduzidos dois parâmetros, diâmetro da partícula adimensional e a velocidade adimensional.

O valor do diâmetro adimensional obtém-se usando a equação (8), enquanto a velocidade adimensional pode ser calculada através da equação (9). Depois, na

equação (10), irão ser relacionados estes parâmetros para se poder calcular a velocidade terminal de fluidização.

Efetuada os cálculos, conclui-se que a velocidade terminal de fluidização é 0,244 m/s.

Assim, a velocidade do gás no leito deverá estar compreendida entre os dois valores calculados.

3.4.2. Dimensionamento do Reator

Para se dimensionar o gasificador, outro parâmetro importante a observar será o tempo de residência do sólido. Se se pretende controlar corretamente o comportamento do leito fluidizado, é necessário avaliar este parâmetro.

O tempo de residência do sólido, tempo em que as partículas permanecem no reator, irá influenciar a reação em si. Este tempo não é igual para todas as partículas, pois umas poderão sair do reator poucos segundos depois de entrarem, enquanto outras permanecem no reator durante bastante tempo. Com este pormenor em mente, e tendo em conta a importância deste parâmetro para a qualidade da reação, torna-se necessário avaliar o tempo médio de residência das partículas.

Através de um trabalho de pesquisa, concluiu-se que o tempo de residência das partículas não deverá ultrapassar os 5 minutos, pois a partir daí, a conversão de carbono não compensará o tempo dispensado. [30]

Depois de se efetuar os cálculos acerca das velocidades, tanto mínima como terminal, de fluidização, torna-se possível dimensionar o gasificador.

Acerca do volume, deve-se ter a noção da capacidade que o reator deve ter. Sabe-se que este terá, simultaneamente, areia, ar e o combustível.

Direcionando a atenção para o combustível, partir-se-á do princípio que o tempo de residência será 5 minutos, e que são utilizadas 18 toneladas por dia, o que consiste em, aproximadamente, 0,21 kg/s de resíduos. Conclui-se, então, que permanecerá, no reator, 62,5 kg de resíduos de couro. Para se saber o volume que estes resíduos representam, considera-se a densidade dos resíduos semelhante à do couro (860 kg/m³). Com estes dados, obtém-se um valor de volume ocupado de resíduos de 0,073 m³. [29]

Na situação da areia, considerou-se que iria haver no reator uma massa semelhante à do combustível, sendo, portanto, 62,5 kg. Como a densidade é 2622 kg/m³, obteve-se um volume de areia de 0,024 m³.

Avaliando o caso do ar, sabe-se que para a quantidade diária de resíduo, são precisos 37249,9 kg o que significa que o seu caudal é de 0,431 kg/s. considerando o tempo de residência do gás de 2 segundos, estarão presentes no reator 0,862 kg de ar. Como a densidade do ar é 1,29 kg/m³, obtém-se um volume de 0,667 m³. Somando esta parcela às outras, conclui-se que o volume do reator deverá ser 0,764 m³.

Para se saber a área e a altura do reator, deve-se ter em conta as velocidades de fluidização, tanto mínima como terminal. Como descrito anteriormente, tem-se uma noção do caudal volumétrico do ar (0,334 m³/s), e das velocidades de fluidização (mínima 0,024 m/s, terminal 0,24 m/s). Se se dividir o caudal pelas velocidades, obter-se-á um intervalo de áreas que irão favorecer a fluidização. Efetuando os cálculos, obteve-se um intervalo de áreas que vai desde 1,37 m² até 13,95 m². Conclui-se que uma área de 2 m² é um valor razoável para o trabalho em questão. Para esta área, o gasificador terá uma altura de 0,38 m.

3.4.3. Equipamento adicional

Como equipamento adicional, ter-se-á um reator catalítico secundário, para transformar os alcatrões contidos nos gases, que se adaptará ao reator de gasificação de forma a não permitir o arrefecimento dos gases e consequente deposição de alcatrões. Este reator será seguido de um ciclone para remover partículas e de um arrefecedor/condensador para eliminar eventuais alcatrões não decompostos e alimentar os gases ao tanque de armazenagem em condições próximas das reinantes neste.

3.5. Sustentabilidade do processo

O processo aqui proposto procura apresentar uma solução alternativa ao aterro para os resíduos de couro da indústria do calçado. Este processo gera um carbonizado e um gás de síntese passível de ser utilizado para vários fins, nomeadamente produção de energia ou de bioprodutos como metanol e etanol, entre outros.

Este processo apresenta vantagens relativamente ao aterro, nomeadamente no que respeita aos seguintes aspetos:

- reduz substancialmente a quantidade de sólidos a depositar, existindo ainda a possibilidade de recuperar o crómio das cinzas;
- reduz o espaço utilizado no aterro;

- reduz as emissões de metano proveniente da decomposição dos resíduos em aterro;

- reduz o risco de contaminação de águas subterrâneas;

- reduz a utilização de combustíveis fósseis;

- permite a obtenção de um gás (*syngas*) que, depois de limpo, pode ser fonte da produção de biocombustíveis ou pode mesmo ser utilizado como combustível para a produção de energia térmica ou elétrica;

- minimiza ou evita a produção de dioxinas dado o defeito de oxigénio utilizado no processo.

No entanto, o processo requer um investimento inicial que se estima ser avultado e que carece de avaliação face à deposição em aterro.

4. Pirólise de resíduos de couro da indústria do calçado

Este capítulo terá uma organização semelhante ao anterior. A diferença está no processo em foco, que é a pirólise. O conteúdo deste capítulo irá consistir em vários subcapítulos, cada um avaliando determinados aspetos relacionados com o processo em questão.

Um pormenor a apontar acerca deste capítulo, é o facto de se avaliar, para o mesmo processo, objetivos diferentes, que irão alterar a abordagem. Um dos casos está focado na produção de carvão e o outro na produção de bio-óleo.

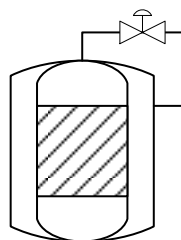
Assim, este capítulo começa por abordar a pirólise para produção de carvão através da proposta de instalação, realização de balanços de massa e de energia, e do dimensionamento. Seguidamente, no mesmo capítulo, aborda-se a pirólise para produção de bio-óleo segundo a mesma sequência. Termina-se o capítulo com uma reflexão sobre a sustentabilidade do processo.

4.1. Obtenção de Carvão via Pirólise

Este subcapítulo apresenta uma abordagem da pirólise no sentido da obtenção de um carvão. Propõe-se uma instalação, discute-se o tipo de reator, desenvolvem-se os balanços de massa e energia, e dimensiona-se o reator.

4.1.1. Proposta de instalação

Pretende-se um tratamento dos resíduos para obtenção de carvão. Para tal, de forma a simplificar a instalação, sugere-se um reator *batch* que não necessitará de equipamento adicional com exceção do sistema de aquecimento. O reator terá um sistema que permita a execução das cargas e descargas de resíduo sem grande dificuldade, e será envolvido por um compartimento onde permanece o combustível que irá transferir o calor para os resíduos. Os gases pirolíticos serão reciclados para a zona de combustão e aquecimento do reator após terem atingido uma pressão superior à atmosférica que se estima no valor de 1,5 atm. Assim, a saída dos gases terá uma válvula com um controlador de pressão associado de forma a permitir a sua saída quando ultrapassada a pressão definida. A figura 4.1 apresenta um aspeto da instalação a propor.



Reator inserido numa câmara de combustão

Figura 4.1: Esquema da instalação proposta para a pirólise em regime batch

4.1.2. O reator pirolítico

Tal como referido anteriormente, a pirólise efetua-se com ausência de oxigénio. Os reatores de pirólise podem funcionar em regime contínuo ou descontínuo. Para a produção de uma quantidade elevada de carvão, recomenda-se a pirólise lenta a uma temperatura em torno de 500°C, com uma reduzida velocidade de aquecimento. Nesse sentido e, face à quantidade de resíduos a tratar, entendeu-se ser adequado utilizar um reator descontínuo, que acrescenta a estas características uma simplicidade de execução que não se encontra noutro tipo de reator.

Com base em trabalho experimental realizado e publicado, decidiu-se operar a uma temperatura de 490 °C, com aproveitamento dos gases pirolíticos para a combustão utilizada como fonte de aquecimento, evitando desta forma a produção de alcatrões. [32]

4.1.3. Balanços de massa e energia

Neste capítulo, vão se realizar os balanços de massa e energia relativamente ao reator batch. De acordo com estudos realizados, o reator, nas condições definidas de temperatura e velocidade de aquecimento, irá obter um produto com 30,1 % de carvão, 17,9 % de bio-óleo e 52 % de gás na sua composição. Sabendo que o estudo em questão pretende trabalhar uma quantidade de resíduos equivalente a 18 toneladas por dia, pode-se obter as massas dos produtos, conforme anexo A, que estão explicitadas na tabela 4.1. [32]

Tabela 4.1: Massa diária dos produtos obtidos no reator fechado

Produto	Massa (kg/dia)
Carvão	5418
Bio-Óleo	3222
Gás	9360

Os cálculos energéticos serão semelhantes aos cálculos efetuados no capítulo da gasificação, enfermado do mesmo problema que é a inexistência de dados para o calor da reação de pirólise devido à complexidade do processo.

Embora o processo se desenvolva em regime não estacionário, assumindo que para sólidos o valor da entalpia é aproximadamente igual ao valor da energia interna, o balanço pode resolver-se utilizando a equação 4 e a equação 6. Na equação 4 assume-se que o resíduo inicial representa a entrada e que os produtos finais, corrente gasosa acumulada e bio-óleo obtido, representam a saída. Na equação 6, os valores do PCS utilizados são os apresentados na Tabela 4.2 que indica as fontes respectivas.

Tabela 4.2: Poder Calorífico Superior de cada composto [7,32,33]

Composto	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)
Resíduo	18,5
Carvão	18
Bio-Óleo	16
Gás Pirolítico	0,25

Tendo estes valores em conta, pode se calcular o calor de reação global, conforme anexo B.

$$\text{Calor de reação global: } \Delta H_{298}^0 = \Sigma(\Delta H_C^0)_R - \Sigma(\Delta H_C^0)_P$$

$$\Sigma(\Delta H_C^0)_R = -333000 \text{ MJ/dia}$$

$$\Sigma(\Delta H_C^0)_P = -151416 \text{ MJ/dia}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -181584 \text{ MJ/dia}$$

Entretanto, a necessidade térmica é dada por $Q = \Sigma H_p + \Delta H_{298}^0 - \Sigma H_r$, em que:

$\Sigma H_p = 16589 \text{ MJ/dia}$
 $\Sigma H_r = 0$, porque considera-se que o resíduo se encontra a 25 °C, que é o estado padrão nestes cálculos.

Conclui-se que $Q = -164995 \text{ MJ/dia}$, isto é, teoricamente, o processo não apresenta necessidade térmica, mas desenvolve uma libertação de calor de 1,91 MW.

É evidente que o processo terá necessidades térmicas de arranque e mesmo durante o seu desenvolvimento que têm a ver com o valor necessário para pré-aquecer todo o sistema, e também para compensar as perdas de calor que, certamente, serão elevadas nesta situação tendo em conta as altas temperaturas de reação.

4.1.4. Dimensionamento da instalação

Este capítulo tem por objetivo dimensionar o reator batch que irá ser utilizado para aproveitar o carvão obtido.

Antes de se proceder ao dimensionamento, algumas premissas terão de ser definidas. Cada operação irá demorar um total de 4 horas, tendo em conta cargas, descargas e tempo necessário para aquecer e arrefecer o reator. Considerando que o processo irá funcionar 8 horas por dia e que se dispõe de 3 reatores, conclui-se que serão executadas 6 cargas por dia, que irão fornecer calor a 18 toneladas de resíduo de couro. Dividindo de forma equivalente essa quantidade, cada processo irá trabalhar com 3000 kg de resíduo que, para a densidade previamente definida (860 kg/m^3), representam, aproximadamente, um volume de 3488 L. Este será o volume dos reatores, com um diâmetro de 1,2 m e uma altura de 3,08 m.

4.2. Produção de Bio-óleo via Pirólise

Este subcapítulo apresenta uma abordagem da pirólise no sentido da obtenção do bio-óleo. Propõe-se uma instalação, discute-se o tipo de reator, desenvolvem-se os balanços de massa e energia, e dimensiona-se o reator.

4.2.1. Estrutura da Instalação

Concentrando as atenções para o reator rotativo, este irá necessitar de equipamentos adicionais. Por exemplo, o bio-óleo formado aparece no reator sob a forma de vapor. Se este vapor permanecer numa elevada temperatura, poderão ocorrer reações secundárias, sendo necessário diminuir a temperatura o mais rápido possível. Para tal, será utilizado um condensador para condensar o vapor.

O condensador a utilizar será um de carcaça e tubos vertical. Os vapores produzidos irão atravessar os tubos. Por fora, na carcaça, irá circular água utilizada para arrefecer os vapores. Neste caso, deve-se ter em atenção a formação de alcatrões, o que obriga a uma preparação do condensador que permita uma limpeza dentro dos tubos facilitada.

Outro pormenor a ter em conta é a necessidade de serem retiradas as partículas que prejudicam a qualidade do bio-óleo. Então, será utilizado um equipamento semelhante a um ciclone para separar as partículas do gás. Não poderá ser um ciclone por uma razão anteriormente referida. O ciclone, estando a temperaturas baixas, irá provocar uma condensação prematura, carregada de alcatrão. O ciclone não está estruturalmente preparado para a acumulação de alcatrão. Além de que o bio-óleo iria condensar no equipamento errado. Para evitar estes contratempos, utiliza-se uma estrutura no reator ou próxima (de modo a estar a uma temperatura elevada sem a necessidade da injeção de calor) para prender as partículas sólidas sem condensar os vapores, sendo essa estrutura um conjunto de placas onde o gás colide e as partículas sejam presas, caindo para um local apropriado para a sua recolha. [39]

Assim, na figura 4.2 está representado um esquema da instalação proposta para a execução da pirólise num reator rotativo.

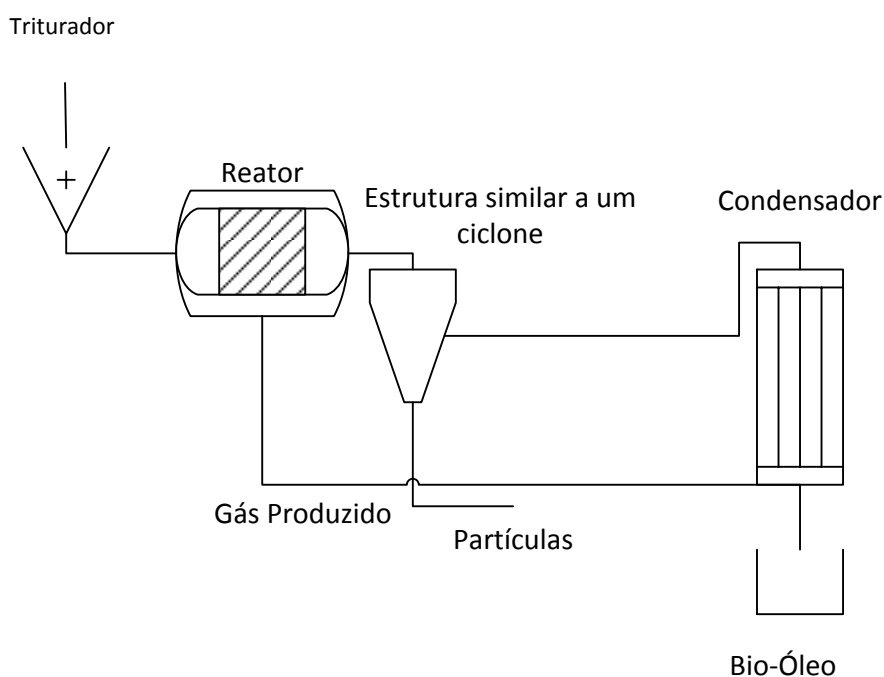


Figura 4.2: Esquema da instalação da pirólise com um reator rotativo

4.2.2 Reator Pirolítico

Para a produção de bio-óleo, a temperatura não deve ser demasiado elevada, mas acompanhada por uma elevada velocidade de aquecimento. Além disso, o tempo de residência do gás deve ser reduzido, o que elimina a hipótese da execução de uma pirólise lenta ou convencional.

Algumas vantagens que o bio-óleo tem em relação aos outros produtos incluem a possibilidade de utilização numa escala reduzida, a sua facilidade de transporte e armazenamento e a sua elevada densidade energética. [20]

Para a produção de bio-óleo, os reatores contínuos são apropriados para tal. No estudo em questão, vai se avaliar o sucesso de um reator rotativo. Este reator, mesmo tendo um desenho mais complexo que um reator de leito fluidizado, o facto de este não necessitar de um gás inerte para carregar o combustível facilita a obtenção do bio-óleo, como referido anteriormente. O estudo irá ser executado a uma temperatura de 600 °C. [32]

4.2.3. Balanços de Massa e Energia

Este capítulo irá especificar os valores obtidos para os balanços de massa e energia inerentes ao reator rotativo. No caso em questão, estudar-se-á a obtenção do bio-óleo, que, para as condições avaliadas, irá se encontrar numa percentagem de 17,8 % no produto, enquanto o carvão estará a 27,6 % e o gás a 54,6 %. Assim, sabe-se os resultados mássicos por dia, conforme anexo A, que se encontram explicitados na tabela 4.3. [32]

Tabela 4.3: Massa dos produtos obtida no reator rotativo

Produto	Massa (kg/dia)
Carvão	4968
Bio-óleo	3204
Gás	9828

Os cálculos energéticos serão semelhantes aos cálculos efetuados no capítulo da gasificação, enfermando do mesmo problema que é a inexistência de dados para o calor da reação de pirólise devido à complexidade do processo.

Tendo por base os balanços mássicos e a temperatura de 600°C como temperatura de operação, o balanço energético é efetuado em regime de estado estacionário, conforme anexo B.

$$\text{Calor de reação global: } \Delta H_{298}^0 = \Sigma(\Delta H_C^0)_R - \Sigma(\Delta H_C^0)_P$$

$$\Sigma(\Delta H_C^0)_R = -333000 \text{ MJ/dia}$$

$$\Sigma(\Delta H_C^0)_P = -143145 \text{ MJ/dia}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -225456 \text{ MJ/dia}$$

Entretanto, a necessidade térmica é dada por $Q = \Sigma H_p + \Delta H_{298}^0 - \Sigma H_r$, em que:

$$\Sigma H_p = 20448 \text{ MJ/dia}$$

$$\Sigma H_r = 0$$

Conclui-se que $Q = -205008 \text{ MJ/dia}$, isto é, teoricamente, o processo não apresenta necessidade térmica, mas desenvolve uma libertação de calor de 2,37 MW. É evidente que o processo terá necessidades térmicas de arranque e mesmo durante o seu desenvolvimento que têm a ver com o valor necessário para pré-aquecer todo o sistema, e também para compensar as perdas de calor que, certamente, serão elevadas nesta situação tendo em conta as altas temperaturas de reação.

4.2.4. Dimensionamento

Este subcapítulo tem por objetivo dimensionar o reator rotativo que irá ser usado para o processo de pirólise que aproveita o bio-óleo. Este reator será contínuo, e com um tempo de residência dos resíduos de 2 minutos. Considerando que o reator trabalha 24 horas por dia e processa 18 toneladas de resíduos, o reator terá permanentemente 25 kg de resíduo ocupando um volume de 30 L. Além do resíduo, o reator terá areia com o objetivo de facilitar a troca de calor. Assume-se um valor de 60 kg de areia que equivale a um volume 9,6 L. Assim, conclui-se que o reator terá um volume ocupado pelos sólidos aproximadamente igual a 50 L. Para garantir o movimento do sólido sem qualquer dificuldade e espaço para os gases formados, o volume deverá ser superior estimando-se o volume ocupado pelo sólido em cerca de 10%, o que dá um volume total de 500 L. Assumindo um reator rotativo com 0,5 m de diâmetro, o seu comprimento deverá ser igual a 2,5 m.

Além do reator, também se dimensiona o condensador, com um coeficiente global de transferência de calor de $627 \text{ kJ/(h.m}^2\text{.K)}$. Considerando que o fluido frio é água que entra a 25°C e sai a 90°C e que o condensador terá 3 tubos com 8 cm de diâmetro, os cálculos efetuados concluem um comprimento dos tubos de 1 m. Estes cálculos foram executados conforme anexo C. [39]

4.3. Sustentabilidade do processo

Os processos aqui propostos procuram apresentar uma solução alternativa ao aterro para os resíduos de couro da indústria do calçado. De acordo com o processo adotado, este pode apresentar diferentes vantagens ou inconvenientes.

No caso da pirólise ser utilizada para a produção de carbonizado, este produto é passível de ser utilizado como carvão activado, ou mesmo como combustível ou como adjuvante na compostagem. No caso em que a pirólise está focada na produção

de bio-óleo, este é passível de ser utilizado como combustível, além de gerar também um carbonizado, mas em quantidade muito reduzida.

Estes processos apresentam vantagens relativamente ao aterro, nomeadamente no que respeita aos seguintes aspectos:

- eliminam a quantidade de sólidos a depositar;
- reduzem o espaço utilizado no aterro;
- reduzem as emissões de metano proveniente da decomposição dos resíduos em aterro;
- reduzem o risco de contaminação de águas subterrâneas;
- reduzem a utilização de combustíveis fósseis;
- minimizam ou evitam a produção de dioxinas dado a ausência de oxigénio no processo.

No entanto, o processo requer um investimento inicial que se estima ser avultado e que carece de avaliação face à deposição em aterro.

5. Discussão das alternativas ao aterro

Neste capítulo pretende-se comparar as diferentes alternativas de tratamento térmico dos resíduos de couro da indústria do calçado face à deposição em aterro.

Neste trabalho foram abordadas as alternativas de gasificação e pirólise que, juntamente com a queima/incineração, representam as possibilidades de tratamento térmico normalmente consideradas.

Antes de avançar para a comparação entre as diferentes alternativas, faz-se uma ligeira reflexão sobre a possibilidade de queima/incineração. Considerando esta possibilidade e assumindo 18.000 kg de resíduos por dia com um poder calorífico superior de 4.899 kcal/kg ou 20.478 kJ/kg, pode avaliar-se o potencial térmico disponível para um rendimento de queima igual a 80%. Este potencial pode ser aproveitado como fonte de calor para aquecimento, produção de vapor e geração de energia elétrica. Assim, para a quantidade de resíduos considerada, pode dizer-se que se dispõe de um potencial térmico de 3.413 kW ou de um potencial de energia elétrica de 1.265 kW (assumindo um rendimento de 40% de uma central a vapor).

Considerando esta alternativa e as conclusões relativas à gasificação e pirólise dos resíduos de couro da indústria do calçado, aspetos como potencial energético, espaço ocupado, emissões gasosas, nível tecnológico, investimento, relação custo/benefício, contaminação de águas subterrâneas, entre outros, podem ser comparados face à deposição em aterro. Assim, a tabela 5.1 procura apresentar uma ideia da relevância destes aspetos para cada uma das alternativas.

Tabela 5.1: Avaliação das diferentes opções de aproveitamento dos resíduos

Tecnologia Aspecto	Aterro	Queima	Gasificação	Pirólise (carvão)	Pirólise (bio-óleo)
Estado tecnológico	Avançado	Avançado	Satisfatório	Satisfatório	Satisfatório
Potencial térmico	0	3,4 MW	2,0 MW	1,0 MW	1,5 MW
Potencial elétrico	0	1,3 MW	0,8 MW	0,4 MW	0,6 MW
Relação custo/benefício	Elevada	Baixa	Baixa	Média	Baixa
Espaço ocupado	Elevado	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo
Emissões gasosas	+	+++	++	++	++
Contaminação águas subterrâneas	Sim	Não	Não	Não	Não

Salienta-se que o potencial térmico da gasificação e pirólise tem por base os produtos obtidos em cada caso, todos eles passíveis de serem aproveitados para a produção de energia térmica e consequente produção de energia elétrica. O gás obtido na gasificação tem ainda potencial para a produção de químicos, normalmente saídos do petróleo, como é o caso do metanol.

6. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

Este trabalho teve como objetivo comparar vários métodos de aproveitamento energético dos resíduos de couro provenientes da indústria do calçado. Os métodos avaliados e comparados foram a queima ou incineração, a gasificação e a pirólise. A pirólise foi dividida em dois processos para estudar o aproveitamento dos diferentes produtos, o carvão e o bio-óleo.

Cada alternativa ao aterro foi avaliada superficialmente em questões como a relação custo/benefício, o estado da tecnologia, o impacto ambiental e o potencial energético.

A principal conclusão consiste no facto de que qualquer destas soluções seria muito mais aceitável que a permanência dos resíduos em aterro, que ocupa um elevado espaço e acarreta elevados custos, além do impacto ambiental gerado pelas emissões gasosas e pelo perigo de contaminação de águas subterrâneas.

Comparando as diferentes alternativas entre si, pode dizer-se que, do ponto de vista energético, a queima é a alternativa mais interessante. A gasificação e a pirólise têm interesse no aspeto energético, mas perdem potencial relativamente à queima, embora tenham um menor impacto ambiental no que respeita às emissões gasosas. A gasificação parece levar alguma vantagem dado que, além da redução da quantidade de sólidos, permite produzir um gás passível de ser queimado de uma forma mais limpa para produção de uma quantidade ainda significativa de energia térmica ou elétrica. O potencial da pirólise para a produção de carvão é um fator a ter em conta, mas que é dependente da sua utilização e do mercado respetivo.

Assim, torna-se complicado avaliar qual a melhor tecnologia, pois cada uma tem as suas vantagens e inconvenientes, estando todas num patamar satisfatório para executar o aproveitamento dos resíduos de couro face à deposição em aterro.

Por fim, é importante acompanhar o avanço da tecnologia, pois os estudos de gasificação e pirólise em curso podem ter uma importância relevante para a adoção destas tecnologias. Nesta base, sugere-se a continuidade do estudo da pirólise de forma a garantir uma base de conhecimento que permita um maior rigor na extrapolação dos resultados para a escala industrial.

Bibliografia

- [1] W.Bowden, The development of downdraft gasification for leather industry wastes, Laboratory report LR-309, BLC LeatherTechnology Centre, 2003
- [2] Fuga adere à Certificação de Sustentabilidade do Couro Brasileiro, <http://www.abicalcados.com.br/noticia/fuga-adere-a-certificacao-de-sustentabilidade-do-couro-brasileiro/> (acedido a 2 de setembro de 2016)
- [3] VALENERG, 2014, Valorização Energética de Resíduos Industriais por Gasificação e Pirólise
- [4] A.R.Valente *et al*, 1999, Incorporação de resíduos da indústria do calçado em produtos cerâmicos de construção, Universidade Nova de Lisboa, 1999. vol. 3, p. 261-269
- [5] K.Salnikow e A.Zhitkovich, Genetic and Epigenetic Mechanisms in Metal Carcinogenesis and Cocarcinogenesis: Nickel, Arsenic and Chromium, *Chem Res Toxicol.* 2008 Jan; 21(1): 28-44
- [6] Peter C.Dartsch *et al*, Nephrotoxic and Hepatotoxic effects of a chromium (VI) compound in comparison to a basic chromium (III) tanning agent, *World Leather* 11, No 3, 5/1998, p. 66-70
- [7] Alice Riehl *et al*, Caracterização de Resíduo de Couro e Calçado Visando a sua Reciclagem, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2014
- [8] Aino Siirala, Assignment 8: Comparison of gasification, pyrolysis and combustion, Aalto University School of Chemical Technology, 2013
- [9] Introduction to Biomass Combustion, <http://articles.extension.org/pages/31758/introduction-to-biomass-combustion> (acedido a 11 de março de 2016)
- [10] Biomass in a Nutshell, <http://renewableenergyhub.com/renewable-energy-biomass-in-a-nutshell/> (acedido a 28 de março de 2016)
- [11] F.Landgraf, Aproveitamento da Biomassa de Cana para a produção de Energia, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2012
- [12] InfiniteEnergy PVT, Ltd.<http://infiniteenergy.tradeindia.com/biomass-gasifier-plant-212745.html> (acedido a 28 de agosto de 2016)
- [13] P. Basu, Biomass Gasification and Pyrolysis, Practical Design and Theory, Elsevier Inc., 2010
- [14] M.Worley e J.Yale, Biomass Gasification Technology Assessment, Harris Group Inc. Atlanta, Georgia, 2012
- [15] Anil K. Rajvanshi, Biomass Gasification, "Alternative Energy in Agriculture", Vol. II, Ed. D. Yogi Goswami, CRC Press, 1986, p. 83-102

- [16] F.K.Guangul e S.A.Sulaiman, Mitigation of Bridging Problem in Biomass Gasification by a novel approach, Asian Journal of Scientific Research, 2013
- [17] J. Zeisler *et al*, Reliable Sampling of impurities in product gas and syngas, Vienna University of Technology
- [18] M.Ringer *et al*, Large Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis, National Renewable Energy Laboratory, 2006
- [19] M. I. Jahirul *et al*, Biofuels Production through Biomass Pyrolysis — A Technological Review, Energies 2012, 5, p. 4952-5001
- [20] M.G. Rasul e M.I.Jahirul, Recent Developments in Biomass Pyrolysis for Bio-Fuel Production: Its Potencial for Commercial Applications, Central Queensland University
- [21] Biomass Pyrolysis,
http://www.altenergymag.com/content.php?issue_number=09.02.01&article=pyrolysis
(acedido a 30 de março de 2016)
- [22] The Research Progress of Biomass Pyrolysis Processes,
<http://www.fao.org/docrep/t4470e/t4470e0a.htm> (acedido a 22 de março de 2016)
- [23] Instituto Superior de Engenharia do Porto, Apontamentos de Termoquímica, Química, Física e Termodinâmica 2
- [24] N.Bojorge, Fluidização, 2009
- [25] Instituto Superior de Engenharia do Porto, Formulário fluidização gás-sólido
- [26] Nikola Sundac, Catalytic cracking of tar from biomass gasification, Lund University, 2007
- [27] P. de Filippis *et al*, Biomass gasification plant and syngas clean-up system, Energy Procedia 75 (2015) p. 240 – 245
- [28] Pittards PLC and Biomass Engineering Ltd., UK, 2002-2004: Effective Cr(III) recovery by gasification with heat production
- [29] Instituto Superior de Engenharia do Porto, Tabela de Capacidade Calorífica Molar Média de Gases entre 25°C e t°C
- [30] Rong-Chi Wang, The Effect of Solid Residence Time on Biomass Gasification Yields, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Texas Tech University, 79 pp
- [31] Solids – densities or weights, http://www.engineeringtoolbox.com/density-solids-d_1265.html (acedido a 18 de setembro de 2016)
- [32] A.F. Almeida *et al*, Pyrolysis of Leather Trimmings in a Fixed Bed Reactor, CIETI, Instituto Superior de Engenharia do Porto
- [33] Pyrolysis Oil Properties, <https://www.btg-btl.com/en/applications/oilproperties> (acedido a 29 de setembro de 2016)
- [34] Solids – Specific Heats, http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-solids-d_154.html (acedido a 29 de setembro de 2016)

- [35] V.Hankalin *et al*, On Thermal Properties of a Pyrolysing Wood Particle, Tampere University of Technology
- [36] A.Goteti, Experimental Investigation and Systems Modeling of Fractional Catalytic Pyrolysis of Pine, Tese de Mestrado de Ciências, Georgia Institute of Technology, 2010
- [37] Nafta Solvente, Ficha de Informação de Produto Químico, http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=NAFTA%20SOLVENTE (acedido a 11 de outubro de 2016)
- [38] A. Pollard, Comparison of Bio-Oil Produced in a Fractionated Bio-Oil Collection System, Iowa State University, 2009
- [39] Chemical Engineering, Volume One, J.M.Coulsom, J.F.Richardson, Pergamon Press, 1977

Anexos

Anexo A. Balanço de massa

Anexo A.1. Cálculo das quantidades de matéria dos compostos no gás de síntese

Tendo por base os valores encontrados nas tabelas 2.1, 3.1 e 3.2, realizaram-se os cálculos necessários para obter a composição do gás de síntese obtido a partir de 18000 kg/dia de resíduos de couro.

Este resíduo tem 13% de humidade, o que significa que a quantidade de água por dia é de:

$$m_{\text{água}} = 0,119 \times 18000 = 2032,2 \text{ kg/dia}$$

O que indica que a quantidade de resíduo sólido será de $18000 - 2032,2 = 15967,8$ kg/dia.

Convertendo o valor mássico da água em número de moles ($MM_{\text{H}_2\text{O}} = 18$ kg/kmol), avalia-se que se apresenta uma quantidade de matéria de água de $\frac{2032,2}{18} = 112,9$ kmol/dia.

Retornando a atenção para o sólido, e sabendo as percentagens dos compostos presentes, pode-se avaliar a quantidade diária de cada um destes elementos.

Através das percentagens de base seca dos compostos, pode-se multiplicar a percentagem mássica pela massa do resíduo seco para obter as massas dos compostos no resíduo. Dividindo este valor pela massa molar, obtém-se o número de moles de cada componente. Por exemplo, o carbono encontra-se numa percentagem de 47,8% (base seca). Sabendo a sua massa molar (12 kg/kmol), calcula-se a quantidade de matéria do carbono.

$$n_C = \frac{0,478 \times 15967,8}{12} = 636,1 \text{ kmol/dia}$$

Há casos distintos, pelo facto de ser necessário considerar a quantidade existente na água. Como, por exemplo, no caso do hidrogénio, este também se encontra na água, sendo necessários 2 átomos de hidrogénio para cada molécula de água. Isso indica que na água estão $2 \times 112,9 = 225,8$ kmol de átomos de hidrogénio. A este valor, será somada uma quantidade correspondente a 6,4 % do sólido seco inicial. Como a massa molar do hidrogénio é 1 kg/kmol, o valor da massa obtida será igual ao valor da quantidade de matéria.

$$n_H = 225,8 + 0,064 \times 15967,8 = 1247,7 \text{ kmol/dia}$$

O nº de moles total base seca na fase gasosa obtém-se através de um balanço ao átomo de carbono

$$n_C = 636,1 = n_{total \text{ base seca}} \times (0,0085 + 0,003 \times 2 + 0,001 \times 6 + 0,1211 + 0,1999)$$

o que dá um valor igual a 1891,3 kmol/dia.

Para saber a quantidade de matéria de cada componente, multiplica-se a sua percentagem pela quantidade total. Por exemplo no caso do CO (19,9%):

Para se saber a composição dos produtos, primeiro adiciona-se a quantidade de matéria dos elementos no resíduo que vão reagir entre si.

$$n_{total} = n_C + n_H + n_O + n_N = 1891,3 \text{ kmol/dia}$$

Para saber a quantidade de matéria de cada componente, multiplica-se a sua percentagem pela quantidade total. Por exemplo no caso do CO (19,9%):

$$n_{CO} = 0,199 \times 1891,3 = 229,0 \text{ kmol/dia}$$

Para se saber o caudal de ar para o processo, pega-se na quantidade de N₂ obtida (1080,5 kmol/dia) e subtrai-se a quantidade existente no sólido (122/2=61 kmol/dia) dando uma quantidade de 1019,5 kmol/dia. Sabendo que esta quantidade remete a 79 %, sabe-se que o ar por dia corresponde a 1290,5 kmol. Multiplicando pela massa molar do ar (28,9 kg/kmol), conclui-se que o caudal mássico de ar é de 37294,9 kg/dia.

Finalmente, somando os caudais de todos os componentes, nota-se a falta de 2787,4 kg/dia. Este caudal assume-se como sendo a água existente na fase gasosa.

Anexo A.2. Cálculo da massa dos produtos da pirólise

O balanço de massa foi semelhante, tanto para o reator *batch* como para o rotativo.

Sabendo as percentagens, relativamente ao resíduo alimentado, de cada um dos produtos obtidos, resulta fácil calcular a quantidade gerada.

Por exemplo, para a massa de carvão obtida no reator *batch*, será:

$$m_{carvão} = 18000 \times 0,301 = 5418 \text{ kg/dia}$$

Anexo B. Balanços de energia

Anexo B.1. Balanço de energia ao gasificador

O balanço de energia é realizado através da equação 4, em que o ΔH^0_{298} é obtido pela equação 6. Para tal, tem que se obter o calor de combustão do reagente e o somatório dos calores de combustão dos produtos.

No caso do resíduo, o calor de combustão obteve-se da seguinte forma.

$$\Sigma(\Delta H^0_C)_R = m_{res} \times PCS_{res} = 18000 \times -20,19 = -363420 \text{ MJ/dia}$$

No caso dos produtos, utiliza-se os calores de combustão de cada um dos reagentes e multiplica-se pela quantidade de matéria.

$$\begin{aligned} \Sigma(\Delta H^0_C)_P = & n_{CH_4} \times (\Delta H^0_C)_{CH_4} + n_{H_2} \times (\Delta H^0_C)_{H_2} + n_{C_2H_2} \times (\Delta H^0_C)_{C_2H_2} + n_{C_2H_6} \times \\ & (\Delta H^0_C)_{C_2H_6} + n_{CO} \times (\Delta H^0_C)_{CO} = -182614 \text{ MJ/dia} \end{aligned}$$

Para se obter o valor do somatório da entalpia dos produtos, soma-se o resultado da multiplicação entre a capacidade calorífica, a quantidade de matéria e a diferença de temperatura, sabendo que as condições padrão implicam uma temperatura inicial de 25 °C. No caso da água, ainda será necessário somar o seu calor latente, pois este condensa a 100 °C.

$$\Sigma H_p = \lambda_v \times m_{\text{água}} + \Sigma(n_r \times c_{p_r} \times (1000 - 25)) = 75250 \text{ MJ/dia}$$

Anexo B.2. Balanço de energia ao reator pirolítico

O balanço de energia ao reator pirolítico é calculado de forma semelhante ao realizado no gasificador. A grande diferença está no calor de combustão dos produtos, que, neste caso, é obtida multiplicando a massa do composto pelo seu PCS.

Outro pormenor destaca-se no cálculo da entalpia do bio-óleo, em que tem de ter em conta o facto de este aparecer na fase gasosa no estado de vapor. Como não se conseguiu achar valores fiáveis para o ponto de ebulição e o calor latente de vaporização, utilizaram-se os dados de um composto relativamente semelhante, a nafta de petróleo, com um ponto de ebulição médio de 142,5 °C e um calor latente de vaporização de 317,68 kJ/kg.

$$H_{\text{bio-óleo}} = ((3204 \times 2,435 \times (142,5 - 25) + 3204 \times 317,68 + 3204 \times 2,435 \times (600 - 142,5)))/1000 = 5504 \text{ MJ/dia}$$

Anexo C. Dimensionamento do condensador

Para dimensionar o condensador que acompanha o reator pirolítico, teve de se calcular o calor necessário para arrefecer o produto gasoso até à temperatura de condensação do bio-óleo (142,5 °C) e ainda condensar esse mesmo bio-óleo. Como o bio-óleo pode ter água, arrefece-se o produto até 35 °C para garantir a sua condensação.

$$Q = m_{gás} \times cp_{gás} \times (600 - 142,5) + m_{bio-óleo} \times cp_{bio-óleo} \times (600 - 142,5) + m_{bio-óleo} \times \lambda_{bio-óleo} + m_{bio-óleo} \times cp_{bio-óleo} \times (142,5 - 35) = 0,178 \text{ MJ/s}$$

Considerando que o fluido que irá arrefecer o produto é água que entra a 25 °C e sai a 90 °C, calcula-se o caudal mássico de água necessário como segue

$$0,178 = m_{água} \times cp_{água} \times (90 - 20) \Leftrightarrow m_{água} = 0,61 \text{ kg/s}$$

Para conhecer a área de transferência de calor, é necessário conhecer a temperatura média logarítmica.

$$\Delta T_{ln} = \frac{(600-90)-(35-25)}{\ln\left(\frac{600-90}{35-25}\right)} = 140 \text{ °C}$$

Conhecendo o coeficiente global de transferência de calor do condensador (627 kJ/h.m².K), pode-se calcular o valor da área de transferência de calor.

$$A = \frac{Q}{U \times \Delta T_{ln}} = 0,75 \text{ m}^2$$

Para terminar, calcula-se o comprimento dos tubos. Parte-se do princípio que o condensador contém 3 tubos com um diâmetro de 8 cm (raio 4 cm). Utilizando, portanto, a fórmula da área, encontra-se o comprimento dos tubos.

$$0,75 = \pi r^2 \times L \times 3 \Leftrightarrow L = 1 \text{ m}$$